Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (II. Mitteil.)

Von Y. ASAHINA

Specieller Teil. (Fortsetzung.)

II. Über das Erythrin. (Bearbeitet mit M. MITUNO)

朝比奈泰彥： 地衣成分ノ顯徵化學的鑑識 (其二)

Ausser den im vorigen Kapitel[1] behandelten, chlorkalkpositiven Flechtenstoffen, giebt es noch Erythrin, das sich auch mit Chlorhalk rot färbt. Es ist bisher nur in *Roccella*-arten aufgefunden. Nach HESSE ist das Erythrin keine eigentliche Säure, sondern ein Erythrit-ester der Lecanorsäure, infolgedessen es ist in Bicarbonatlösung unlöslich, wohl aber in Kalilauge.

Da wir leider kein reines Erythrin besitzen, so haben wir einige *Roccella*-arten nach unserer Methode untersucht und die Erythrin-Krystalle erhalten. Dazu haben wir eine kleine Menge Thallus-stücke auf einem Objektträger mit einigen Tropfen Aceton nach der Methode B extrahiert und den Extrakt unter dem Deckglas mit Hilfe von G.A.W.-Lösung umkrystallisiert. Die uns zur Verfügung gestellten, vier *Roccella*-arten : *R. Montagnei* BÉL., *R. fuciformis* (L.) DC., *R. phycopsis* ACH. und *R. peruensis* KREMPELH., die nach HESSE alle erythrinhaltig sind, ergaben dabei die charakterische Krystall-rosetten (Fig. 12), welche aus strahlig zusammentretenden, feinen Nadeln bestehen. Diese Krystalle werden von Bicarbonatlösung nicht, aber von Chlorkalklösung mit blutroter Farbe aufgelöst, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass es sich um das Erythrin handelt. Neben diesen Erythrin-Krystallen bemerkt man oft unregelmässig miteinander zusammenhängende, farblose, dünne, rectangulare Blättchen (Fig. 13), die sich in Bicarbonatlösung farblos löst. Der Gestalt nach scheint die Substanz Roccellsäure oder Oxy-roccellsäure zu sein. (Vergl. ZOPF, Elechtenstoffe, p. 28 u. 32).

Dagegen ergab *Roccella tinctoria* DC., wie es HESSE angab, Lecanorsäure

---

[1] Vergl. diese Zeitschrift XII., p. 515—525.

statt Erythrin. *Dendrographa leucophœa* (TUCK.) DARBISH., in der HESSE Protocetrarsäure fand, aber von ZOPF als "fraglich" bezeichnet worden ist, färbt sich mit Paraphenylendiamin rot, sodass das Vorhandensein entweder von Protocetrarsäure oder von Fumarprotocetrarsäure nicht zu zweifeln ist.

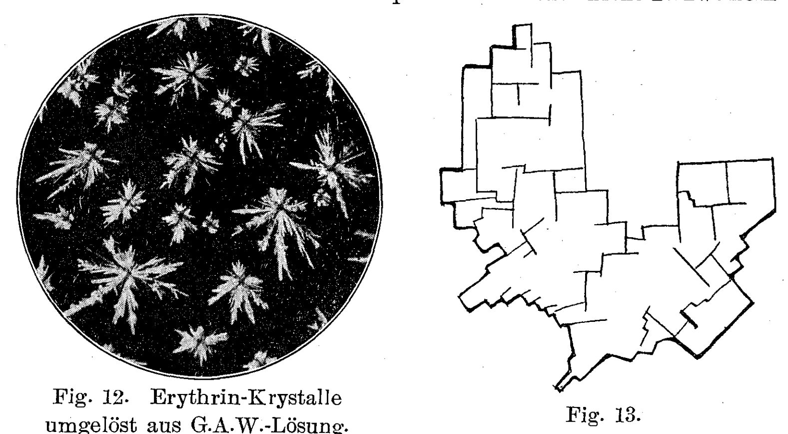


Fig. 12. Erythrin-Krystalle umgelöst aus G.A.W.-Lösung.

Fig. 13.

III. Nachweis der Flechtenstoffe, die durch Chlorkalk nicht gerötet werden.

(Bearbeitet mit M. MITUNO und Y. ABE)

Vom praktischen Standpunkte behandle ich in diesem Kapitel zuerst diejenige Flechtenstoffe, die am häufigsten in den Flechten vorkommen, ohne dass dabei Rücksicht auf ihre chemische Verwandtschaft zu nehmen. Man extrahiert die Flechte zweckmässig nach der Methode B[1] und krystallisiert den Extrakt aus einem geeigneten Lösungsmittel um. Ausser den schon eingeführten Lösungsmittel: G.A.W.- G.A.- und G.W.-Lösung empfehle ich noch die G.E.-Lösung, die durch Zusammenmischen von 3 T. Eisessig mit 1 T. Glycerin hergestellt wird. Mehrere Flechtenstoffe, die in G. A. W. oder in G.A.-Lösung schwer löslich sind, lassen sich aus der G. E.-Lösung bequem umkrystallisieren.

1. Atranorin $C_{19}H_{18}O_8$

Das Atranorin[2] ist keine Carbonsäure, sondern ein Ester von phenolischer

2) ZOPF, Flechtenstoffe, s 224; A. St. Pfau, Helvetica Acta chimica, IX, s. 650 (1926),

Natur, sodass es in Alkalibicarbonat unlöslich ist. Erst in Alkalilauge löst es sich mit gelber Farbe—eine Reaktion, die seit langem für Atranorin charakteristisch gehalten wurde. Da aber auch die Usninsäure sich in Alkalilauge mit hell gelber Farbe löst, so erscheint es wünschenswert, das Atranorin durch weitere Eigenschaften näher zu charakterisieren. Dazu extrahiert man einige Thallus-Schnitzel einer atranorinhaltigen Flechte auf dem Objektträger mit einigen Tropfen Chloroform oder Benzol oder Aceton und erhitzt den mit Deckglas bedeckten, vorher eingetrockneten Extrakt unter Zusatz von wenig G.E.-Lösung über eine Mikro-Flamme bis zum fast völligen Auflösen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung charakteristische, rhombische, spiessförmige Prismen aus (Fig. 14). Unter den Salzen ist das Baryumsalz, wie schon ZOPF hervorgehoben hat, am leichtesten darstellbar und zur Erkennung geeignet. "Wird das gepulverte Atranorin mit Barytwasser zusammengebracht, so erhält man ein intensiv zitronengelbes Barytsalz. Unter dem Deckglas tritt es in Form von sphärokrystallartigen Drusen auf,

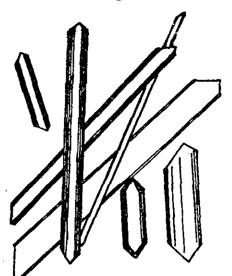


Fig. 14. Atranorin-Krystalle. (nach ZOPF)

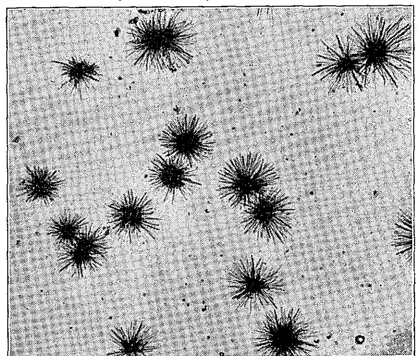


Fig. 15. Baryumsalz des Atranorins.

die unter dem Mikroskop bei flüchtiger Betrachtung aus feinen, kurzen Nadeln zu bestehen scheinen (Fig. 15), bei sehr starker Vergrösserung sich aber als äusserst dünne, mehr oder minder breite Blättchen erweisen." Wenn man diese Baryt-Reaktion an Schnitten atranorinhaltiger Flechte probiert, so bemerkt man die Salzbildung immer in der Rinde, niemals im Mark.

Wird das Atranorin unter dem Deckglas mit der Kaliumcarbonatlösung (5%) schwach erwärmt, so scheidet sich das Kaliumsalz in zahlreichen Warzen aus, die allmählich in die aus radial angeordneten, feinen Nadeln oder dünnen

Tafeln bestehenden Sternchen übergehen (Fig. 16). Dieser Habitus des Kaliumsalzes ist sehr ähnlich dem des evernsauren Kaliums (s.u.).

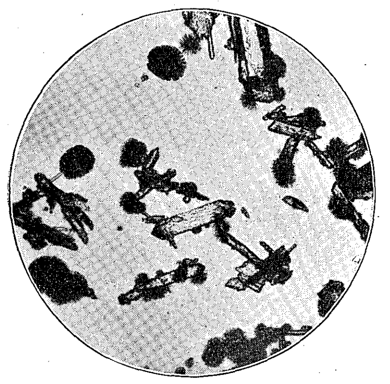


Fig. 16. Allmählige Bildung des Kaliumsalzes (Sterne) beim Zusatz von der Kaliumcarbonatlösung auf Atranorin (Prismen).

Versuchsbeispiel : Man schneidet etwa 2–3 cm langes Podetium von *Cladonia rangiferina* auf einem Objektträger in mehreren Stücken, fügt darauf 4–5 Tropfen Chloroform hinzu und lässt 1–2 Minuten stehen. Wenn dabei das Chloroform stark verdunstet hat, so fügt man noch ein paar Tropfen des Lösungsmittels hinzu, dann nimmt die Thallus-Stücke mit einer Pinzette weg und lässt das Chloroform vollständig verdunsten. Der weissliche Rückstand liefert auf Zusatz vom Barytwasser oder von der Kaliumcarbonatlösung das entsprechende Salz. Um die Atranorin-Krystalle durch Umkrystallisieren des Extrakts aus der G.E.-Lösung zu beobachten, nehme man die zu extrahierende Thallus-Stück etwas mehr. (Vergl. die Extraktion von Evernia prunastri bei der Evernsäure.)

2. **Usninsäure** $C_{18}H_{16}O_7$.

Wie SCHÖPF[3] zuerst ausdrücklich betonte, ist die Usninsäure keine Carbonsäure, sondern ein Enol von stark saurer Natur. Die in derben Prismen krystallierte Usninsäure ist von zitronengelber Farbe, in fein verteiltem Zustande erscheint sie viel heller. Sie kommt im allgemeinen in der Rinde zur Ausscheidung, infolgedessen die Oberfläche der usninsäurehaltiger Flechte gelblich bis gelbgrünlich erscheint und oft in loco durch die Reaktion KC+ gelb erkannt wird.)[4]

Das bequemste Extraktionsmittel der Usninsäure ist das Chloroform. Da aber das Chloroform auch manche farblose Flechtenstoffe herauslöst, so ist es zweckmässiger die Thalli zunächst mit Benzol zu behandeln, welches in der

3) SCHÖPF u. HEUCK, Liebig's Annalen d. Chem., *459*, 233 (1927).

4) ASAHINA, diese Zeitschrift, XI., 692 (1935).

Kälte nur die Usninsäure löst und die meisten Depside im Gewebe zurücklässt. Je nach den Lösungsmitteln krystallisiert sich die Usninsäure sehr verschiedenartig. Hier wollen wir aber die Krystall-Form aus der G.E.-Lösung beschreiben, denn die später zu besprechenden, farblosen Depside meistens aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert werden und dabei auch die beigemengte Usninsäure mitkrystallisiert auftauchen wird.

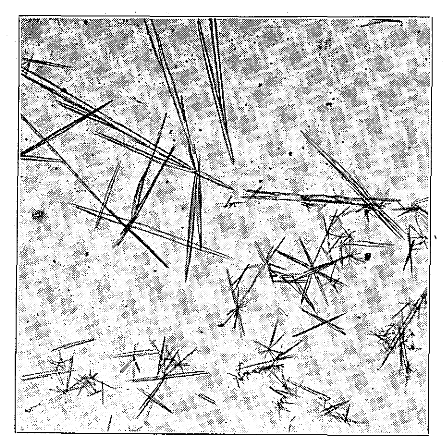


Fig. 17. Usninsäure aus G. E.-Lösung.

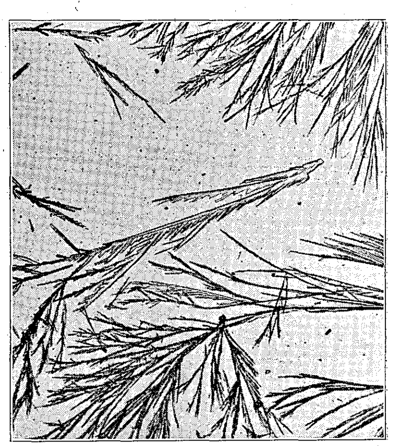


Fig. 18. Usninsaures Natrium.

Krystallisiert man eine winzige Menge Usninsäure (oder Chloroform-Extrakt von der usninsäurehaltigen Flechte) aus G.E.-Lösung um, so erhält man lange, gelbe Nadeln, die sich verschiedenartig verästern oder miteinander kreuzen (Fig. 17). Wenn die Lösung stark verdünnt ist, so entstehen dünne, langgestreckte, lanzettförmige Tafeln, deren Ränder oft sägeartig gezähnt sind. Zum weiteren Charakterisieren ist die Darstellung des schwerlöslichen Natrium oder Kaliumsalzes sehr zweckmässig. Zu der mit dem Deckglas bedeckten Substanz fügt man ein Gemisch von gleicher Menge G.A.W.-Lösung und 5 % ige Natriumcarbonatlösung hinzu und erhitzt vorsichtig bis zum vollständigen Auflösen. Nach dem Erkalten krystallisieren die *farblose* Nadeln von usninsaurem Natrium aus, die allmählich dendritisch fortwachsen, deren Aestspitze oft Pinsel tragen (Fig. 18). Der Habitus des in gleicher Weise mittels Kaliumcarbonatlösung dargestellten Kaliumsalzes ist dem des Natriumsalzes sehr ähnlich.

3. **Evernsäure** $C_{17}H_{6}O_{7}$.

Die Evernsäure ist die para-Methyläther-lecanorsäure. Da die eine der metaständigen Hydroxyl-Gruppen der Lecanorsäure methyliert ist, so färbt sich die Evernsäure mit Chlorkalk nicht mehr rot. Die alkoholische Lösung der Evernsäure färbt sich aber wie Lecanorsäure mit wenig Eisenchlorid

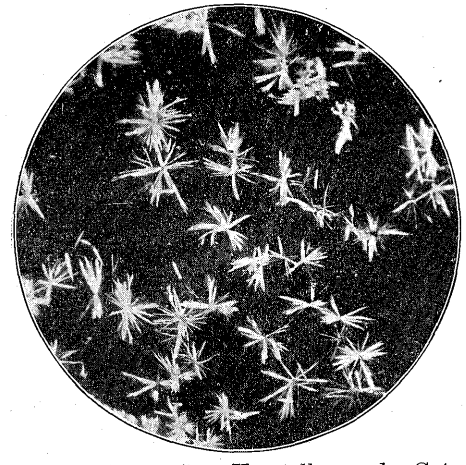
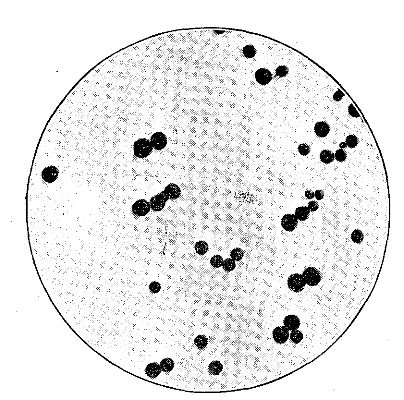


Fig. 19. Evernsäure-Krystalle aus der G.A.-Lösung

Fig. 20. Evernsäure-Krystalle aus der G. E.-Lösung.

violett. Krystallisiert man eine kleine Menge Evernsäure aus der G. A. W.- oder G.A.-Lösung um, so erhält man meistens sternförmig gruppierte, mehr oder weniger gekrümmte, schmale Blättchen oder Nadeln (Fig. 19). Dagegen aus der G.E.-Lösung umgelöst bildes sie lecanorsaureartig dendritisch angeordnete, feine Nadeln (Fig. 20). Unter dem Deckglas mit Kaliumcarbonatlösung (10%) zusammengebracht liefert sie sofort das in rundlichen Warzen aggregierende Kaliumsalz (Fig. 21). Auf Zusatz von Natriumcarbonatlösung bildet die Evernsäure das Natriumsalz, welches aus kleinen, X-förmig gebündelten Stäbchen besteht (Fig. 22). Mit verdünnter Barytlösung bildet die Evernsäure das in winzigen Warzen krystallisierende Barytsalz, das bei starker Vergrösserung deutlich strahlig aussieht (Fig. 23).

Versuchsbeispiel: Grob zerschnittene Thallus-Stücke von *Evernia prunastri* werden nach der Methode B zunächst mit einigen Tropfen Benzol und dann mit Aceton extrahiert. Aus dem Benzol-Extrakt lassen sich das Atra-



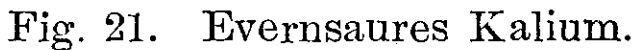


Fig. 21. Evernsaures Kalium.

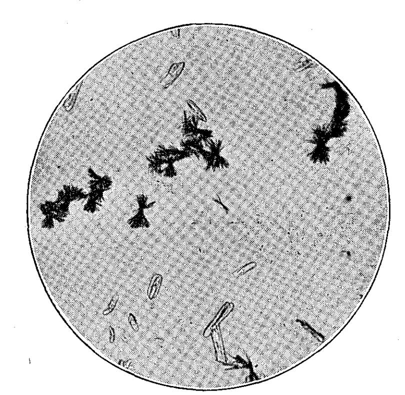


Fig. 22. Evernsaures Natrium

norin (Krystallform aus der G.E.-Lösung und gelbes Barytsalz !) und aus dem Aceton-Extrakt die Evernsäure (dendritische Krystalle aus G.E.-Lösung und warzenförmiges Kalium oder Baryt-Salz) nachweisen.

Wir möchten schon jetzt darauf aufmerksam machen, dass viele Exemplare von *Usnea longissima*, die nach ZOPF[5] als ein typischer Barbatinsäure-Erzeuger zu bezeichnen ist, statt Barbatinsäure Evernsäure enthalten. Freilich enthalten einige Exemplare von *Usnea longissima* sowohl aus Europa als auch aus Japan Barbatinsäure. Jedoch in manchen Exemplaren aus Europa konnten wir nach der oben erwähnten, microchemischen Methode das Vorhandensein von der Evernsäure feststellen. Früher haben ASAHINA und Mitarbeiter[6] makro-chemisch nachgewiesen, dass die Exemplare von *Usnea longissima* aus Hokkaido und aus

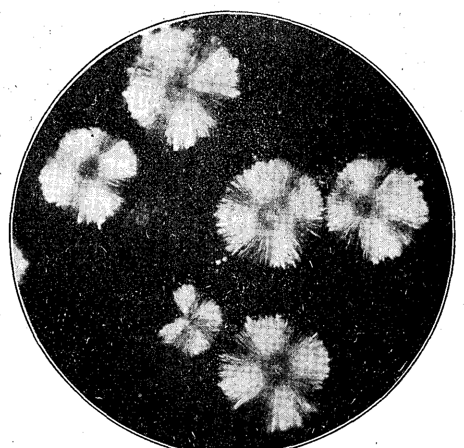


Fig. 23. Evernsaures Baryum.
(stark vergrössert.)

5) ZOPF, Flechtenstoffe, s. 237. 6) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., *66*, s. 1262 (1933).

Südsachalin d-Usninsäure und Evernsäure enthalten. Es erscheint also sehr wichtig die Arten-begrenzung der *Usnea longissima* noch näher zu untersuchne.

4. **Divaricatsäure** $C_{21}H_{24}O_7$

Die Divaricatsäure ist ein höheres Homologes der Evernsäure. Sie färbt sich weder mit Kalilauge noch mit Chlorkalk. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Spuren Eisenchlorids violett. Wird die Divaricatsäure aus der G.A.-Lösung oder besser aus der G.E.-Lösung umkrystallisiert, so scheidet sie sich in schmalen Prismen aus, die sich zunächst sternförmig gruppieren, später aber sehr charakteristische, rechtwinklig verzweigte Aestchen tragende Rosette zeigen (Fig. 24 u. 25). Beim Zusammenbringen mit Barytwasser unter dem Deckglas erzeugt die Divaricatsäure sofort aus feinen Nädelchen bestehende Sphærokrystallchen des Baryumsalze .

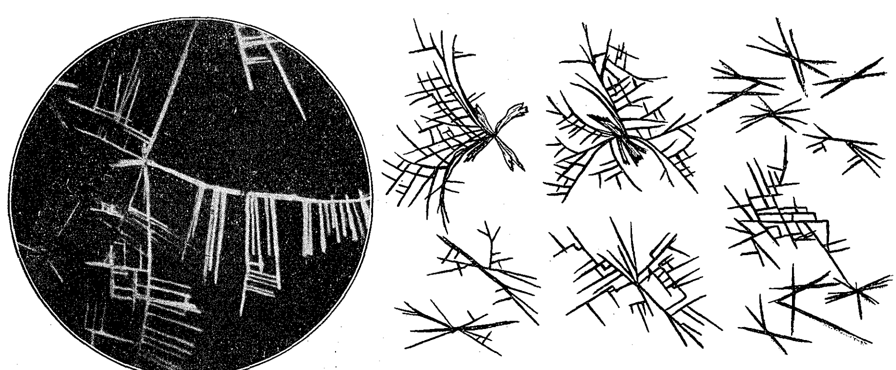


Fig. 24. Divaricatsäure-Krystalle aus der G.A.-Lösung.

Fig. 25. Divaricatsäure-Krystalle aus der G.E.-Lösung.

Zum Extrahieren der Flechte benutzt man Aceton oder Aether als Lösungsmittel und krystallisiert den Extrakt aus der G.E.-Lösung um. Das charakteristische, warzenförmige Baryum-salz entsteht so leicht, dass man es durch direkten Barytwasser-Zusatz auf Thallus-Schnitten (etwa von *Evernia divaricata* oder von *Evernia mesomorpha*) beobachten kann (Fig. 26). Auch im Mark von *Hæmatomma ventosum* lässt sich die Divaricatsäure micro-chemisch leicht nachweisen.

Ueber die Identität der Diffusinsäure mit der Divaricatsäure.

Seinerzeit hat ZOPF[7] die Flechte *Platysma diffusum* (WEBER) NYL. chemisch untersucht. Aus seiner Beschreibung—" Die meist sterilen, zierlich dendritischen Thalli zeigten die gewöhnliche blass grüngelbe oder schwefelgelbe Färbung "—geht hervor, dass es sich hier um *Parmeliopsis ambigua* (WULF.) NYL. handelt. Er hat aus der Flechte die Usninsäure und eine farblose Substanz, die er " Diffusinsäure " nannte, isoliert. Aus den Analysen-Zahlen (C 65.26 % H 6.74%) berechnete er dafür die Brutto-Formel $C_{31}H_{38}O_{10}$. Er fügte noch hinzu—" Bringt man feine Trümmer eines Diffusinsäure-Krystalls unter Deckglas mit kaltem Barytwasser, so sieht man unter dem Mikroskop ölartige Tropfen entstehen, die schon nach kurzer Zeit zu Sphærokrystallen des Barytsalzes erstarren." Nicht nur der gleiche Schmelzpunkt 136°, sondern auch das Verhalten gegen Barytwasser veranlassten uns nun zur Annahme, dass die sog. Diffusinsäure möglicherweise mit der Divaricatsäure identisch sei. Auch lassen sich die Analysen-Zahlen von Zopf mit denen der richtigen Divaricatsäure-Formel befriedigend vereinbaren :

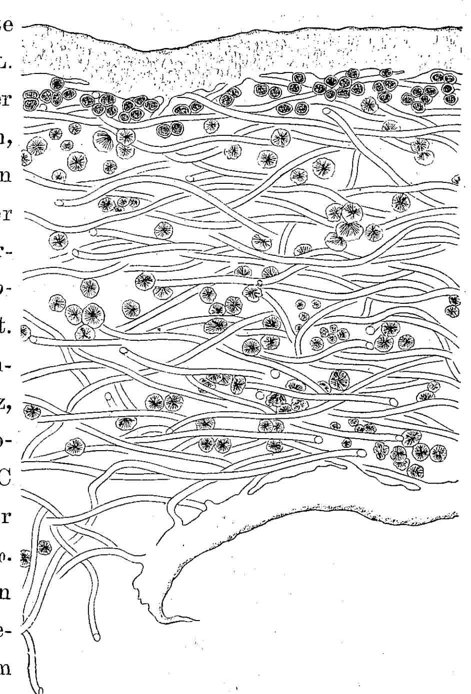


Fig. 26. Sphærokristallchen des divaricatsauren Baryums gebildet im Markgewebe der *Evernia mesomorpha*.

	$C_{21}H_{24}O_7$ (Divaricatsäure)	Diffusinsäure (ZOPF)
C	64.95%	65.26%
H	6.18%	6.74%

Also haben wir die Thalli der *Parmeliopsis ambigua* nach der Methode B zunächst mit Benzol behandet und dann mit Aceton extrahiert. Aus dem

[7] LIEBIGS Annalen der chemie, *360*, 312 (1899)

Benzol-Extrakt konnten wir die Usninsäure und aus dem Aceton-Extrakt tatsächlich die Divaricatsäure (die charakteristische Krystall-form aus der G.E.-Lösung und die Spärokrystalle des Baryum-Salzes) nachweisen.

Ferner haben wir *Parmeliopsis hyperopta* ARN., die sich von der *P. ambigua* durch die weisse Rinde(K+gelb) unterscheidet, nach unsere Methode microchemisch untersucht und aus dem Benzol-Extrakt das Atranorin und aus dem Aceton-Extrakt die Divaricatsäure nachgewiesen. Der chemische Unterschied der beiden *Parmeliopsis*-Arten besteht darin, dass die Rinde der *P. ambigua* die Usninsäure, die der *P. hyperopta* das Atranorin, während das Mark der beiden Flechten ein und dieselbe Divaricatsäure produziert.

5. **Barbatinsäure** $C_{19}H_{20}O_7$.

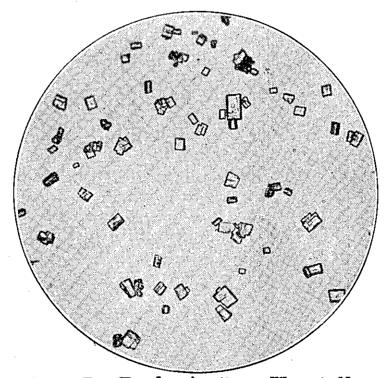


Fig. 27. Barbatinsäure-Krystalle aus der G.E.-Lösung.

Die Barbatinsäure ist einer der altbekannten Flechtenstoffe. Neuerdings haben ASAHINA und FUZIKAWA[8] die Coccellsäure von HESSE mit der Barbatinsäure identifiziert.

Beim Umkrystallisieren aus der G.E.-Lösung bildet die Barbatinsäure kurze, rhombische Prismen oder viereckige Tafen, die sehr charakteristisch sind (Fig. 27). Die alkoholische Lösung der Barbatinsäure färbt sich mit Eisenchlorid blaustichig violett. Das Kaliumsalz, das unter dem Deckglas beim Zutropfen von Kaliumcarbonatlösung (10%) und darauffolgenden, schwachen Erwärmen entsteht, bildet ∫-förmig gekrümmte, sich verschiedenartig gruppierende feine Nadeln. (Fig. 28). Das Natriumsalz, das durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung dargestellt wird, bildet rhombische, dünne Blättchen, die sich oft trieb-Schrauben-artig vereinigen (Fig. 29). Das Baryum-salz ist, zwar sehr schwer löslich, wenig geeignet zum Identifizieren

Zum Extrahieren der Barbatinsäure nach der Methode B benutzt man am besten Aceton oder Chloroform. Da die Usninsäure auch in den genannten

8) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., 67, 1793 (1934).

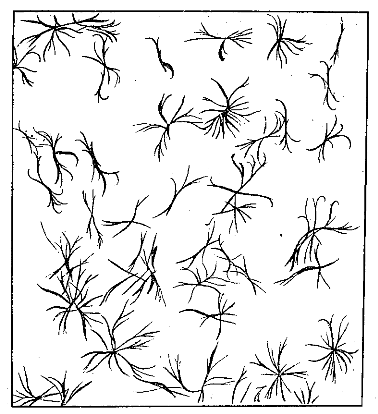


Fig. 28. Barbatinsaures Kalium.

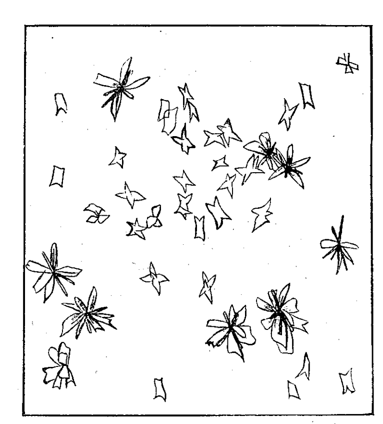


Fig. 29. Barbatinsaures Natrium.

Solvenzien löslich ist, so extrahiere man beim Arbeiten mit usninsäurehaltiger Flechte zunächst mit Benzol, dass die Usninsäure beseitigt und dann mit Chloroform oder Aceton.

STENHOUSE und GROVES[9] haben zuerst die Barbatinsäure in *Usnea barbata* gefunden. Nach ZOPF bleibt aber was diese englischen Forscher unter *Usnea barbata* verstanden haben, unaufgeklärt. ZOPF bemerkte weiter—" es handelt sich aber zweifellos um *Usnea ceratina* ACH.; denn nur diese unter den deutschen bärtigen *Usnea*-Arten enthält Barbatinsäure." Wir sind aber überrascht zu finden, dass alle Exemplare von der *Usnea ceratina* (aus Europa), die uns zur Verfügung standen, keine Barbatinsäure, sondern die Diffractasäure enthalten. Auch die Angabe von ZOPF, dass *Alectoria ochroleuca* Barbatinsäure enthalte, beruht auf einem Irrtum. (Vergl. die nachfolgende Beschreibung der Diffractasäure.)

Versuchsbeispiel: Man nimmt 2—3 stücke Podetien von *Cladonia Flörkeana* oder *Cl. bacillaris* oder *Cl. macilenta*, zerschneidet auf einem Objektträger in mehreren Stücken und fügt darauf 5–6 Tropfen Chloroform hinzu. Nach etwa zwei Minuten, nachdem man weitere 2–3 Tropfen Chloroform hinzugefügt hatte, nimmt man die Flechten-Stücke weg und lässt das Chloroform verdunsten. Der hierbei verbleibende, weissliche Rückstand bildet, beim Umlösen unter dem Deckglas aus der G.E.-Dösung, die typische, kurze

[9] Liebigs Annalen d. Chem., *203*, 302 (1880).

Prismen von der Barbatinsäure. Man kann auch den Chloroform-Extrakt zur Darstellung von Salzen benutzen.

6. **Diffractasäure** $C_{20}H_{22}O_7$

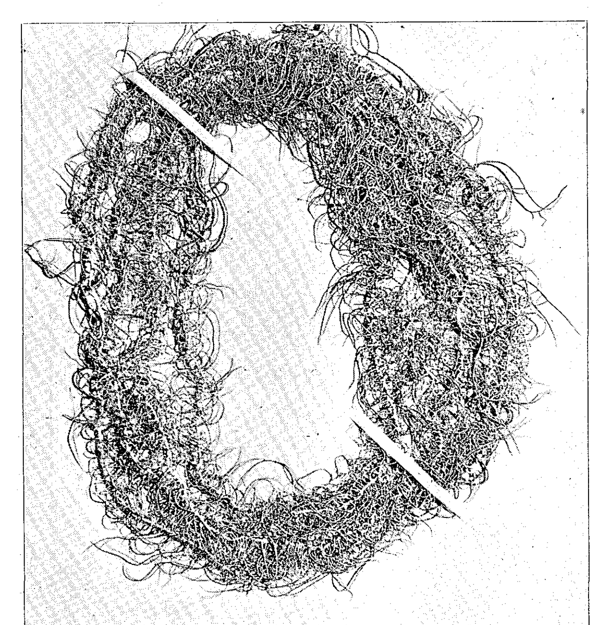


Fig. 30. Ein Exemplar von *Usnea longissima*, die die Diffractasäure enthält.

ASAHINA und FUZIKAWA[10] haben aus der japanischen Flechte *Usnea diffracta* WAIN. neben Usninsäure eine farblose Säure, Diffractasäure, gefunden und als ein Monomethyläther der Barbatinsäure erkannt. Später haben sie die Dirhizoninsäure von HESSE mit der Diffractasäure identifiziert. Da der HESSEsche Name der Tatsache nicht entspricht, so soll die neue Benennung beibehalten werden. Die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt und die Eisenchloridreaktion der Diffractasäure sind denen der Barbatinsäure sehr ähnlich, sodass die beiden Säuren sehr oft verwechselt worden sind. ZOPF erwähnte, dass in *Usnea ceratina* biszu 5.5% Barbatinsäure vorhanden ist. Dagegen konnten wir in mehreren Exemplaren von *Usnea ceratina* aus Europa nur Diffractasäure nachweisen.

Ein Exemplar von *Usnea longissima* (Fig. 30), die nach dem nebenstehenden Zettel in den südl. Alpen Bayerns gesammelt und von KREMPELHUBER

10) Ber. deutsch. Chem. Gesell., *65*, 175 u. 1668 (1932).

bestimmt wurde, enthielt, nach unserer microchemischen Methode geprüft, weder Barbatinsäure noch Evernsäure, sondern Diffractasäure. Ein anderes Exemplar von *Usnea longissima* aus Mte Garonne, Prénées (leg. E. MONGUILON), die man der äusseren Gestalt nach nur mit der genannten Species identifizieren muss, enthielt auch die Diffractasäure. Jedenfalls umfasst die heutige Art-begrenzung der *Usnea longissima* viele, chemisch heterogene Arten, was man nicht nur in der Systematik sondern auch bei der makrochemischen Arbeiten nicht ausser Acht lassen darf.[11] ZOPF ist der Meinung, dass *Alectoria ochroleuca* Barbatinsäure enthalte und die neumondartig gekrümmten Krystalle des Natriumsalzes[12] für das der Barbasinsäure hielt. Macro-chemisch haben ASAHINA und HASHIMOTO[13] gezeigt, dass die Flechte *Alectoria ochroleuca* neben d-Usninsäure Diffractasäure, aber keine Spur Barbatinsäure enthält. Die Bildung der charakteristischen Natriumsalz-Krystalle beruht ja nicht auf die Barbatinsäure, sondern auf die Diffractasäure.



Fig. 31. Diffractasäure-Krystalle umgelöst aus der G.E.-Lösung.

Die alkoholische Lösung der Diffractasäure färbt sich mit Eisenchlorid blau. Krystallisiert man die Diffractasäure unter dem Deckglas aus der G. E.-Lösung um, so erhält man hakenförmig gekrümmte, verschiedenartig verzweigte, oft schneekristall-artige Rosetten bildende Nadeln, die von den regelmässigen Prismen der Barbatinsäure total verschieden sind. (Fig. 31)

Erwärmt man eine winzige Menge Diffractasäure mit Barytwasser unter dem Deckglas, so sieht man nach dem Erkalten Barytsalz-Krystalle, die genau so wie das Natriumsalz gekrümmt und ähnlich sich zusammenballen aber viel kleiner sind.

Versuchsbeispiel : Man fügt zu den dünnen Thallus-Schnitten von *Alectoria ochroleuca* Natriumcarbonatlösung (10%), lässt in der Kälte 5–10 Mi-

11) Vergl. s. 12) ZOPF. Flechtenstoffe, s. 240 Fig. 35.
13) Ber. d. deutsch. Chem. Gesell., *66*, 468 (1933).

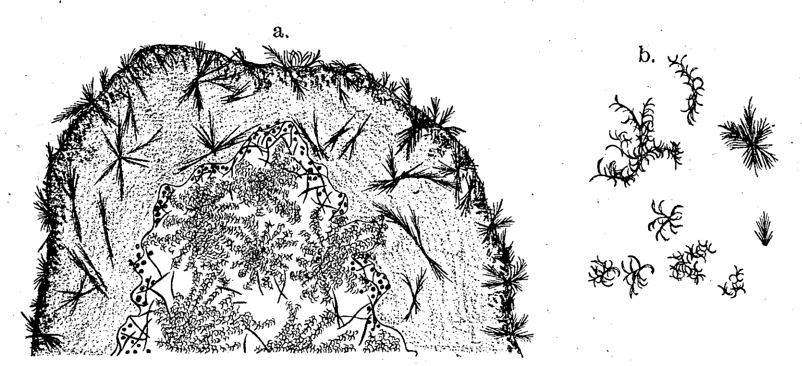


Fig. 32. a. Eine Thallus-Schnitte von *Alectoria ochroleuca* betupft mit der Natriumcarbonatlösung. Die im Mark gebildete Krystall-Aggregate besteht aus dem diffractasauren Natrium (vergrössert b links) und die in der Rinde aus dem usninsaurem Natrium (b rechts).

nuten stehen und dann mikroskopiert. Zwischen Markhyphen und auch weit entfernt von der Thallus-Stücke sieht man Krystall-Aggregate von dem sichelförmig oder σ-Förmig gekrümmten, diffractasauren Natrium. Später kommen aus der Rindè nach Aussen gerichtete, sich dendritisch fortwachsende, gerade Nadeln zum vorschein, die nichts anders als das usninsaure Natrium ist (Fig. 32). Um die beiden Säuren zu trennen, extrahiert man die Thallus-Stücke zunächst mit Benzol, und dann mit Aceton. Der Benzol-Extrakt ist gelblich gefärbt und besteht fast ausschliesslich aus der Usninsäure, während der weisse Aceton-Extrakt nicht nur die oben erwähnte Krystalle der Diffractasäure (Umlösen aus G.E.-Lösung !), sondern auch die charakteristischen Aggregate des Natriumsalzes liefert. (Fortsetzung folgt.)

(Fortsetzung folgt.)